

?t 000755228/7

000755228/7

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000755228

WPI Acc No: 1970-92591R/197050

Hydroxyalkyl acrylates and methacrylates - preparation

Patent Assignee: JAPAN GAS CHEM CO (MITN )

Number of Countries: 005 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2027444	A					197050	B
FR 2049943	A					197125	
JP 72014087	B					197218	
GB 1297985	A					197248	
US 3708524	A					197302	
DE 2027444	B	19740214				197408	

Priority Applications (No Type Date): JP 6944409 A 19690605

Abstract (Basic): DE 2027444 A

(Meth)acrylic acid is reacted with an alkylene oxide in the presence of a catalyst which contains an Fe-III. compound and a (phenolic) free radical polymerisation inhibitor. At the end of the reaction, e.g. when the content of (meth)acrylic acid has fallen to 0.1% wt. -3% wt and before the distillation, a divalent tin compound (SnCl<sub>2</sub> or ZnBr<sub>2</sub>), is added to inhibit the conversion of the hydroxy compound to the diester and alkylene glycol.

Derwent Class: A41; E17

International Patent Class (Additional): C07C-069/54; C08F-015/02

?t 001594829/7

⑩

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c, 69/54  
C 08 f, 15/02

⑪

Deutsche Kl.:

12 o, 21  
39 b4, 15/021  
9  
1

⑫

⑬

⑭

⑮

⑯

⑰

## Auslegeschrift 2 027 444

Aktenzeichen: P 20 27 444.6-42

Anmeldetag: 4. Juni 1970

Offenlegungstag: 17. Dezember 1970

Auslegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

⑱

Unionspriorität

⑲

Datum:

5. Juni 1969

⑳

Land:

Japan

㉑

Aktenzeichen:

44409-69

㉒

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder  
Hydroxyalkylmethacrylaten

㉓

Zusatz zu:

—

㉔

Ausscheidung aus:

—

㉕

Anmelder:

Japan Gas-Chemical Co., Inc., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr. jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
Türk, D., Dr. rer. nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,  
4000 Düsseldorf

㉖

Als Erfinder benannt:

Murayama, Masayuki, Niigata; Abe, Koichi, Niitsu, Niigata (Japan)

㉗

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

2 027 444

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylendioxyd in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend mindestens eine trivalente Eisenverbindung, und unter Verwendung eines Freiradikal-Polymerisations-Inhibitors, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch wirksame trivalente Eisenverbindung zu jedem gewünschten Zeitpunkt durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-bromid zum Reaktionssystem inaktiviert und damit die Reaktion beendet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die divalente Zinnverbindung zugegeben wird, wenn die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure im Reaktionssystem einen Wert zwischen 3 und 0,1 Gewichtsprozent erreicht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die divalente Zinnverbindung zu einem Zeitpunkt zugegeben wird, der zwischen der Beendigung der Reaktion und vor der Destillation des Reaktionsproduktes liegt.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die divalente Zinnverbindung in einer Menge von mehr als 1,1 Mol pro Mol verwendeter trivalenter Eisenverbindung zugefügt wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylendioxyd in Gegenwart eines Katalysators, der mindestens eine trivalente Eisenverbindung enthält, und unter Verwendung eines Freiradikal-Polymerisations-Inhibitors.

Es ist bekannt, daß zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten durch Umsetzung von Alkylendioxyden mit Acryl- oder Methacrylsäure basische Katalysatoren oder Katalysatoren vom Tetraalkylammoniumsalz-Typ, z. B. Pyridin (USA.-Patentschrift 2 484 487), Kallummethacrylat (USA.-Patentschrift 3 314 988) und Tetraalkylammoniumsalze (USA.-Patentschrift 3 059 024), verwendet werden können. Es ist aber auch bereits bekannt, daß daneben als Katalysator auch Eisen(III)-chlorid (britische Patentschrift 871 767) und Aluminiumchlorid (USA.-Patentschrift 3 150 167) verwendet werden können. Dabei hat sich gezeigt, daß die trivalente Eisenverbindung die beste katalytische Wirkung aufweist und die Reaktionsgeschwindigkeit extrem hoch wird, wenn eine solche Verbindung als Hauptkatalysator in Kombination mit einem Kokatalysator verwendet wird, der aus der Gruppe Kupfer, Kupferverbindungen, Quecksilber, Quecksilberverbindungen, Chrom, Chromverbindungen und Jod ausgewählt wird (japanische Patentveröffentlichung 18 890/1968). Obgleich das Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten durch Umsetzung

von Alkylendioxyden mit Acryl- oder Methacrylsäure unter Verwendung einer trivalenten Eisenverbindung als Katalysator bemerkenswert gut durchführbar ist, hat dieses Verfahren dennoch einige Nachteile.

Einer dieser Nachteile betrifft die Eigenschaften der bei diesem Verfahren als Endprodukte erhaltenen Polymerisate. Die Endprodukte dieses Verfahrens, d. h. Hydroxyalkylacrylate und Hydroxyalkylmethacrylate, werden nämlich in den meisten Fällen für wärmehärtbare Acrylfarben oder -lacke verwendet, indem sie mit anderen Monomeren in einem organischen Lösungsmittel mischpolymerisiert werden. Dabei hat sich jedoch gezeigt, daß Acrylanstrichmittel, die unter Verwendung von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten, die in Gegenwart einer trivalenten Eisenverbindung als Katalysator hergestellt worden sind, erhalten werden, dazu neigen, sich leicht zu trüben oder ein Gel zu bilden. Es wurde nun gefunden, daß die Bildung einer Trübung und die Gelbildung in engem Zusammenhang mit der Menge an in diesem Produkt enthaltenem Alkylendioxyd oder -methacrylat (nachfolgend kurz als «Diester» bezeichnet) stehen, und zwar insbesondere dann, wenn der Diestergehalt über 1 Gewichtsprozent liegt. Die unerwünschte Diesterbildung ist darauf zurückzuführen, daß bei der Umsetzung eines Alkylendioxyds mit Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart einer trivalenten Eisenverbindung als Katalysator zum Zeitpunkt des vollständigen Verbrauchs der Säure das Alkylendioxyd im Überschuß vorliegt, so daß sich 2 Mol des dabei erhaltenen Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats zu 1 Mol Alkylenglykol und 1 Mol Diester umsetzen, oder daß unabhängig von der Anwesenheit eines Katalysators und der Säure sich 2 Mol des erhaltenen Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats bei erhöhter Temperatur zu 1 Mol Alkylenglykol und 1 Mol Diester umsetzen.

Ein weiterer Nachteil dieses bekannten Verfahrens betrifft die Färbung der dabei erhaltenen Endprodukte. Für die Synthese und/oder Destillation von leicht polymerisierbaren Substanzen, wie Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten wird in der Regel ein Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor, vorzugsweise Hydrochinon, verwendet, weil letzteres extrem wirksam, leicht zugänglich und billig ist. Wenn nun jedoch eine trivalente Eisenverbindung als Katalysator in Kombination mit Hydrochinon als Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor verwendet wird, ist eine gewisse Vergilbung des Endproduktes unvermeidlich, auch wenn der dabei erhaltene Polymerisationsverlust gering ist. Es wurde gefunden, daß diese Verfärbung hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß das Hydrochinon unter der Einwirkung der trivalenten Eisenverbindung zu Benzochinon oxidiert wird, das bei der Destillation des Endproduktes sublimiert.

Da man auf die aufgezeichnete katalytische Wirkung der trivalenten Eisenverbindungen trotz der oben erwähnten Nachteile bei der Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten nicht verzichten wollte, war man seit langem bestrebt, die Ursachen für die dabei auftretenden Nachteile herauszufinden und ein Verfahren zu entwickeln, bei dem diese Nachteile nicht auftreten.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder -methacrylaten durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylendioxyd in Gegenwart eines mindestens einer trivalenten Eisen-

verbindung enthaltenden Katalysators und unter Verwendung eines Freiradikal-Polymerisations-Inhibitors anzugeben, bei dem die vorstehend geschilderten Nachteile nicht auftreten.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß man in dem vorstehend beschriebenen Verfahren die katalytisch wirksame trivalente Eisenverbindung durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-bromid zu dem Reaktionssystem inaktiviert und dadurch die Reaktion beendet.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylperoxid in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend mindestens eine trivalente Eisenverbindung, und unter Verwendung eines Freiradikal-Polymerisations-Inhibitors, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die katalytisch wirksame trivalente Eisenverbindung zu jedem gewünschten Zeitpunkt durch Zugabe von Zinn(II)-chlorid oder Zinn(II)-bromid (nachfolgend als divalente Zinnverbindung bezeichnet) zum Reaktionssystem inaktiviert und damit die Reaktion beendet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die divalente Zinnverbindung insbesondere in einer solchen Menge dem Reaktionssystem zugesetzt, die ausreicht, um die Überführung des gebildeten Hydroxyalkylacrylats oder Hydroxyalkylmethacrylats in den Diester und Alkylenglykol zu verhindern.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, den unerwünschten Gehalt an Diester in dem Endprodukt unter 0,5 Gewichtsprozent zu halten und damit sowohl eine Trübung und Gelbildung bei der Verwendung der erhaltenen Endprodukte in wärmehärtbaren Acrylfarben oder -lacken als auch eine Hydrochinonbildung und damit eine Verfärbung der Endprodukte selbst zu verhindern.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck »Verfahrensstufe der Beendigung« oder einem ähnlichen Ausdruck ist der jeweils gewünschte Zeitpunkt der Beendigung der Reaktion zu verstehen. Der Ausdruck »Verfahrensstufe der Beendigung« bedeutet insbesondere nicht immer denjenigen Zeitpunkt, an dem die Umwandlung der Acrylsäure oder Methacrylsäure in Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxymethacrylat vollständig ist. Es handelt sich vielmehr um denjenigen Zeitpunkt, an dem die Beendigung der Umsetzungsreaktion gewünscht wird. Der Zeitpunkt, an dem eine Beendigung der Reaktion gewünscht wird, hängt von den jeweiligen Umständen und insbesondere vom Verwendungszweck der gemäß dem Verfahren der Erfindung erhaltenen Produkte ab. Wenn beispielsweise das Verfahrensprodukt für Acryl-Farb-Kompositionen verwendet werden soll, kann die gewünschte »Verfahrensstufe der Beendigung«, d. h. der Zeitpunkt, an dem das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung abgebrochen werden soll, beträchtlich vor der Phase liegen, in der eine vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindungen erzielt ist. Beispielsweise wird häufig ein Hydroxyalkylacrylat-Acrylsäure-Gemisch als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Acryl-Farben eingesetzt. Ein derartiges Gemisch kann gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung dadurch erhalten werden, daß die Reaktion vor einer stöchiometrisch vollständigen Umsetzung abgebrochen wird. Ein derartig gewünschter Abbruch ist dann auch die »Verfahrensstufe der Beendigung« im Sinne der

vorliegenden Erfindung. Die divalente Zinnverbindung wird also dann zugegeben, nachdem eine weitere Umsetzung nicht mehr gewünscht wird.

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es also möglich, die Bildung eines Diesters durch eine derartig einfache Operation zu verhindern, wie sie die Zugabe einer divalenten Zinnverbindung in der Verfahrensstufe der Beendigung der Reaktion darstellt. Es wird auf diese Weise ein Endprodukt erhalten, das frei von Verfärbungen selbst dann ist, wenn Hydrochinon als Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor verwendet wird. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung führt deshalb zur Erzeugung von hochreinen Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten mit bemerkenswerten technischen Vorteilen.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt auch die nachfolgend beschriebenen besonderen Ausführungsformen. Bei der Reinigung von Hydroxyalkylacrylaten oder Hydroxyalkylmethacrylaten, die nach irgendeinem Verfahren hergestellt wurden, gemäß dem die Reaktion unter ausgewählten Bedingungen derart beendet wurde, daß eine Erhöhung der Menge an Diester nicht erfolgt, wird die divalente Zinnverbindung in der Phase während der Beendigung der Reaktion und der Destillation des Produktes zugefügt. Es ist so möglich, ein Endprodukt zu erhalten, das frei von Verfärbungen selbst dann ist, wenn Hydrochinon als Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor verwendet worden ist. Bedingungen der oben erwähnten Art, die keine Erhöhung der Menge an Diester zur Folge haben, sind beispielsweise die nachfolgenden Methoden: Es wird eine derartige Kühlung vorgenommen, daß vor dem Zeitpunkt der Beendigung der Reaktion, der aus der Konzentration der nicht umgesetzten Säure im Reaktionssystem zu erwarten ist, das Reaktionssystem durch ein geeignetes Verfahren derart abgekühlt wird, daß die nicht umgesetzte Säure eine vorbestimmte Konzentration im gleichen Zeitpunkt erreicht, in dem der Katalysator auf Grund der Verminderung der Temperatur seine katalytische Aktivität im wesentlichen einbüßt, und die Einleitung von Alkylperoxid wird in diesem Zeitpunkt gestoppt. Es wird gemäß der vorstehenden Art und Weise gearbeitet, wobei der Zeitpunkt der Einleitung des Alkylperoxides in geeigneter Weise der Menge des im System vorliegenden Alkylperoxides angepaßt wird. Oder es wird so gearbeitet, daß die erzwungene Abkühlung, die Beendigung der Einleitung von Alkylperoxid und die Entgasung des im System vorliegenden Alkylperoxides parallel miteinander durchgeführt werden. Diese Verfahrensmethoden können wahlweise derart angewandt werden, daß das Alkylperoxid im Zeitpunkt, in dem die Menge an nicht umgesetzter Säure abgesunken ist, nicht im Überschuß vorliegt.

Wenn die Reaktion ohne Verwendung einer divalenten Zinnverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung zum Ende gebracht worden ist, zeigt sich auf Grund der Herabsetzung der Temperatur des Reaktionssystems keine katalytische Aktivität, oder es liegt kein nicht umgesetztes Alkylperoxid im Reaktionssystem vor, selbst dann, wenn die Konzentration der nicht umgesetzten Säure beim erwarteten Reaktionsende nahe einer so niedrigen Konzentration liegt als ausreicht, um die Menge des gebildeten Diesters schnell zu erhöhen. Es ist deshalb mit einer wenig umständlichen Reaktion möglich, die Bedingungen

der Beendigung der Reaktion derart auszuwählen, daß eine Erhöhung der Menge an Diester nicht stattfindet. Wenn jedoch die Destillation ohne Zugabe einer divalenten Zinnverbindung gemäß der Erfindung durchgeführt worden ist, wird das Produkt nicht nur im Falle der Verwendung von Hydrochinon als Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor verfärbt, sondern es werden verschiedene unerwünschte Ergebnisse hervorgerufen, wenn eine trivalente Eisenverbindung in dem Zeitpunkt vorliegt, in dem das Produkt auf die Destillationstemperatur während dessen Reinigung erhöht wird. Selbst in einem solchen Fall kann jedoch die Destillation erfolgreich durchgeführt werden, wenn eine divalente Zinnverbindung bei der Destillation zugefügt wird.

Wenn dementsprechend eine divalente Zinnverbindung in der Verfahrensstufe der Beendigung der Reaktion oder zur Zeit der Destillation des Produktes zugefügt wird, d. h. während der Phase zwischen der Beendigung der Reaktion und der Destillationsstufe, können überraschende bemerkenswerte Effekte erhalten werden, ohne daß irgendeine nachteilige Wirkung auf Grund der Zugabe der divalenten Zinnverbindung eintritt. Der Grund hierfür ist noch nicht genügend aufgeklärt. Es wird jedoch angenommen, daß dann, wenn eine divalente Zinnverbindung in der Verfahrensstufe der Beendigung der Reaktion zugefügt wird, die trivalente Eisenverbindung seiner katalytischen Aktivität durch Reduktion mit der divalenten Zinnverbindung beraubt wird, wodurch es ermöglicht wird, die Bildung von Diester zu verhindern, die sonst schnell erhöht wird, wenn die Menge an nicht umgesetzter Säure in der Verfahrensstufe der Beendigung der Reaktion herabgesetzt worden ist. Ein weiterer Grund dafür, daß die Zugabe einer divalenten Zinnverbindung in der Verfahrensstufe der Beendigung der Reaktion oder bei der Destillation es ermöglicht, eine Verfärbung des Produktes zu verhindern, selbst im Falle der Verwendung von Hydrochinon als Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor, liegt wahrscheinlich darin, daß nicht nur die trivalente Eisenverbindung durch die divalente Zinnverbindung reduziert wird, um die Bildung von Benzochinon zu verhindern, das sonst hauptsächlich durch Oxydation durch die trivalente Eisenverbindung gebildet wird, sondern daß auch das Benzochinon, das bereits gebildet worden ist, durch die Einwirkung der divalenten Zinnverbindung zu Hydrochinon reduziert wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung ist wie folgt: Ein Alkylenoxid und Acrylsäure oder Methacrylsäure werden unter Verwendung einer trivalenten Eisenverbindung als Katalysator in Abwesenheit oder Gegenwart eines Cokatalysators zur Reaktion gebracht. Wenn die Menge an nicht umgesetzte Säure im Reaktionssystem einen Wert von 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Gewichtsprozent, erreicht wird, wird eine divalente Zinnverbindung zum Reaktionssystem gegeben. Die Reaktion gemäß dieser Ausführungsform geht mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit vor sich. Deshalb ist es nicht erforderlich, die Reaktion unter Druck durchzuführen. Die Reaktion geht unverzüglich vor sich, wenn der Katalysator in der Acrylsäure oder Methacrylsäure gelöst ist, wobei die erhaltene Lösung auf 50 bis 90°C unter Rühren gehalten und das Alkylenoxid dann in Form einer Flüssigkeit oder in Form eines Gases in die Lösung unter Normaldruck eingeleitet wird. Es ist

vorteilhaft, die Reaktion bei einer möglichst niedrigen Temperatur auszuführen, weil dann die Menge des als Nebenprodukt gebildeten Diesters geringer ist. Je niedriger jedoch die Temperatur ist, desto kleiner ist die Reaktionsgeschwindigkeit, so daß eine Temperatur über 50°C bevorzugt wird. Die Anwendung einer Temperatur über 90°C ist nicht wünschenswert, da die Bildung von Diester als Nebenprodukt dadurch hervorgerufen wird. Wenn die Menge an nicht umgesetzter Säure unter einen Wert von 0,1 Gewichtsprozent sinkt, findet die Bildung von Diester schnell statt. Deshalb wird dann, wenn die Menge an nicht umgesetzter Säure 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Gewichtsprozent, erreicht hat, die divalente Zinnverbindung gemäß der Erfindung zugefügt. Eine ausreichende Wirkung gemäß der Erfindung kann vorzugsweise denn erzielt werden, wenn die Menge an zugefügter divalenter Zinnverbindung das 1,1fache, vorzugsweise das 1,5- bis 3,5fache der Menge der trivalenten Eisenverbindung beträgt, wobei diese Mengen ausgedrückt sind als Grammatome der Metalle. Wenn gemäß der vorliegenden Erfindung die divalente Zinnverbindung in der Verfahrensstufe der Beendigung der Reaktion zugefügt wird, in der die Menge an nicht umgesetzter Säure 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 Gewichtsprozent, erreicht hat, wie bereits oben ausgeführt wurde, ist es möglich, ein Produkt von höchster Reinheit zu erhalten, das nicht nur einen geringeren Diestergehalt aufweist, sondern auch einen geringeren Gehalt an nicht umgesetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure. Wenn es jedoch gewünscht ist, ein Produkt zu erhalten, das eine größere oder geringere Menge an nicht umgesetzter Säure enthält, wird die Reaktion dadurch beendet, daß die divalente Zinnverbindung dann zugegeben wird, wenn die Menge an nicht umgesetzter Säure im Reaktionssystem über 3 Gewichtsprozent liegt. Dadurch ist es möglich, ein Produkt zu erhalten, das die gewünschte Menge an Acrylsäure oder Methacrylsäure enthält und dessen Gehalt an Diester niedriger liegt.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung wird die Reaktion durch Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit und Entgasen des Alkylenoxides beendet, wie bereits oben ausgeführt wurde, und dann wird die divalente Zinnverbindung in einem Zeitpunkt vor der Destillation des Produktes zugefügt. In diesem Falle sollten notwendigerweise geeignete Bedingungen der Abkühlung ausgewählt werden, so daß die Menge an nicht umgesetzter Säure im Reaktionssystem nicht unter 0,1 Gewichtsprozent sinkt. Außerdem sollte das Alkylenoxid sorgfältig eingeleitet werden, und nach der Beendigung der Einleitung des Alkylenoxides sollte das im System Gelöste entgast werden. Auch gemäß dieser Ausführungsform liegt die Menge an divalenter Zinnverbindung, die zugefügt wird, vorzugsweise über der 1,1fachen, vorzugsweise bei der 1,5fachen bis 3,5fachen Menge der Menge der trivalenten Eisenverbindung, ausgedrückt als Grammatome der Metalle. Mit einer solchen Menge kann die Aufgabenstellung gemäß der vorliegenden Erfindung in zufriedenstellender Weise gelöst werden.

Der Zeitpunkt der Zugabe der divalenten Zinnverbindung kann wahlweise in Abhängigkeit von der gewünschten Zusammensetzung des Endproduktes und der Art von dessen Reinigung ausgewählt werden (d. h. in Abhängigkeit davon, ob die Reaktionsflüssig-

keit unmittelbar nach der Reaktion oder, falls gewünscht, nach dessen Abkühlung destilliert wird).

Als Alkylenoxid können Äthylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid verwendet werden. Die Menge des verwendeten Alkylenoxids beträgt 1,0 bis 1,3 Mol Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die trivalente Eisenverbindung, die als Katalysator verwendet wird, liegt vorzugsweise in Form von Halogeniden, Thiocyanaten, Nitraten, Sulfaten und/oder organischen Salzen vor. Der durch die Zugabe der divalenten Zinnverbindung erzielte Effekt ändert sich auch dann nicht, wenn die trivalente Eisenverbindung als Hauptkatalysator in Kombination mit Kupfer, Kupferverbindungen, Quecksilber, Quecksilberverbindungen, Chrom, Chromverbindungen und/oder Jod als Kokatalysator verwendet wird. Auf der anderen Seite wird durch die Zugabe eines Kokatalysators der Vorteil erzielt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird und die Reaktion bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur in kurzer Zeit erfolgt, mit dem Ergebnis, daß die Bildung von Diester verhindert wird.

Als divalente Zinnverbindung gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Verbindung verwendet werden, die in der Reaktionsflüssigkeit löslich ist. Bevorzugt ist die Verwendung von Stannochlorid und/oder Stannobromid. Die divalenten Zinnverbindungen können in Form der wasserfreien Verbindungen, der

Hydrate, in fester Form oder als Lösungen zugefügt werden. Während der Reaktion kann ein üblicher Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor verwendet werden. Beispiele hierfür sind Gerbsäure, Phenothiazin, Diphenylamin oder N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylen-diamin. Bevorzugt ist jedoch ein Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor vom Phenol-Typ, z. B. Hydrochinon und dessen Derivate wie p-Methoxyphenol, 2,5-Di-t-butylhydrochinon oder 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxytoluol, die besonders wirksam sind.

Nachfolgend sind Vergleichsversuche beschrieben, bei denen einerseits eine divalente Zinnverbindung gemäß der Erfindung verwendet und andererseits eine solche Verbindung nicht verwendet wird.

Tabelle 1 enthält den Vergleich zwischen der Reaktionsflüssigkeit von Beispiel 2 (erhalten durch Beendigung der Reaktion durch Zugabe von Stannochlorid) und einer Reaktionsflüssigkeit (25° C), enthaltend 0,4 Gewichtsprozent nicht umgesetzter Methacrylsäure. Diese Reaktionsflüssigkeit wurde wie folgt hergestellt: Die Reaktion wurde unter den vollständig gleichen Bedingungen, wie im Beispiel 2 beschrieben, ausgeführt. Wenn die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 3 Gewichtsprozent erreicht hatte, wurde die Einführung von Äthylenoxid gestoppt, und wenn die Menge an nicht umgesetzter Säure 0,8 Gewichtsprozent erreicht hatte, wurde mit dem Erhitzen aufgeführt. Anschließend wurde 1 Stunde lang gekühlt.

Tabelle 1

	Verfahren der Beendigung der Reaktion	Reaktionsausbeute (Molprozent)	Destillationsausbeute (Gewichtsprozent)	Zusammensetzung des Produktes			Farbton des Produktes (APHA)
				HEMA (Gewichtsprozent)	MAA (Gewichtsprozent)	EDMA (Gewichtsprozent)	
Beispiel 2	Zugabe von Stannochlorid	97,0	93,5	98	0,4	0,2	2
Vergleichsversuch	Schnelles Abkühlen ohne Zugabe von Stannochlorid	97,0	92,0	97	0,4	0,4	mehr als 100

In der Tabelle bedeutet:

$$\text{Reaktionsausbeute} = \frac{\text{Mol hergestelltes Hydroxyäthylmethacrylat}}{\text{Mol zugefügte Methacrylsäure}} \cdot 100,$$

$$\text{Destillationsausbeute} = \frac{\text{Gewicht an destilliertem Hydroxyäthylmethacrylat}}{\text{Gewicht an eingesetztem rohem Hydroxyäthylmethacrylat}} \cdot 100.$$

HEMA = Hydroxyäthylmethacrylat.

MAA = Methacrylsäure.

EDMA = Äthylendimethacrylat.

Im Vergleichsversuch wurde der Zeitpunkt der Beendigung der Einleitung von Äthylenoxid und des Abkühlens in geeigneter Weise derart ausgewählt, daß die endgültige Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit identisch war mit derjenigen der Reaktionsflüssigkeit von Beispiel 2. Deshalb unterschieden sich Beispiel 2 und der Vergleichsversuch nicht vonein-

ander hinsichtlich der Reaktionsausbeute und der Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit.

Unter Bezugnahme auf Beispiel 2 wurden die nachfolgend erwähnten Tatsachen durch andere Vergleichsversuche festgestellt. Wenn im Beispiel 2 das Reaktionssystem nicht schnell abgekühlt, sondern auf der Reaktionstemperatur gehalten wird, wenn die

Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 0,4 Gewichtsprozent erreicht hat, steigt die Menge an Diester auf 2 bis 5 Gewichtsprozent. Selbst wenn das Reaktionssystem schnell abgekühlt und die Temperatur herabgesetzt wird, wenn die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 0,4 Gewichtsprozent erreicht hat, geht die Reaktion noch für einen Zeitraum von einigen Minuten vor sich, während welcher Zeit das Reaktionssystem auf einer verhältnismäßig hohen Temperatur gehalten wird, und die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure erreicht 0,1 Gewichtsprozent oder weniger mit dem Erfolg, daß die Menge an Diester auf etwa 1 Gewichtsprozent ansteigt. Das bedeutet also, daß selbst dann, wenn die Reaktionszeit nur um einen kurzen Zeitraum von wenigen Minuten verlängert wird, eine beträchtliche Menge von Diester entsteht. Darüber hinaus ist bei Verwendung einer großtechnischen Apparatur die unverzügliche Beendigung der Reaktion extrem schwierig. Die Verwendung der divalenten Zinnverbindung zur Beendigung der Reaktion gemäß der Erfindung ist deshalb äußerst wirksam. Das Beispiel 2 weicht im übrigen vom Vergleichsversuch hinsichtlich der Färbung des Produktes erheblich ab. Wenn eine divalente Zinnverbindung zur Beendigung der Reaktion gemäß der Erfindung verwendet wurde, kann Hydrochinon, das vorindustriellen Standpunkt als Freiradikal-Polymerisations-Inhibitor äußerst nützlich ist, wirksam verwendet werden, ohne daß eine Verfärbung des Produktes eintritt. Jedoch kann Hydrochinon nicht verwendet werden, wenn die divalente Zinnverbindung nicht eingesetzt worden ist und somit die Verfärbung des Produktes erfolgte.

An Hand der folgenden Beispiele wird die Erfindung weiter erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus 360 g Acrylsäure, 0,3 g Hydrochinon und 4 g Ferrichlorid als Katalysator wurden in einen Reaktor gegeben und nach Durchspülen des Reaktors mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurde Äthylenoxyd als Gas mit einer Geschwindigkeit von 40 g/Std. eingeleitet. Nachdem die Reaktion 6 Stunden lang fortgeschritten war, sank die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure auf 0,3 Gewichtsprozent. Dann wurden unverzüglich 10 g Stannochlorid zugefügt, um die Reaktion zu beenden. Das erhaltene rohe Hydroxyäthylacrylat wurde einer einfachen Destillation unter einem Druck von 4 mm Hg absolut unterworfen, wobei 540 g eines Produktes mit einem Farbwert von APHA 3 erhalten wurden, das aus 98 Gewichtsprozent Hydroxyäthylacrylat, 0,3 Gewichtsprozent Acrylsäure und 0,3 Gewichtsprozent Äthylendiacylat bestand.

#### Beispiel 2

Ein Gemisch aus 430 g Methacrylsäure, 1 g Hydrochinon, 0,8 g Ferrichlorid als Katalysator und 1,5 g Natriumbichromat wurde in einen Reaktor gegeben und nach Ausspülen des Reaktors mit Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurde Äthylenoxyd als Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 180 g/Std. eingeleitet. Nachdem die Reaktion 1 Stunde und 20 Minuten lang erfolgt war, erreichte die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 0,4 Gewichtsprozent, und dann wurden 2 g Stannochlorid unverzüglich zugefügt, um die Reaktion zu beenden. Das erhaltene rohe Hydroxyäthylmethacrylat wurde unter einem Druck von 4 mm Hg absolut einer gewöhnlichen

Destillation unterworfen, wobei 611 g eines Produktes mit einem Farbwert von APHA 2 erhalten wurden. Dieses bestand aus 98 Gewichtsprozent Hydroxyäthylmethacrylat, 0,4 Gewichtsprozent Methacrylsäure und 0,3 Gewichtsprozent Äthylendiethylacrylat.

#### Beispiel 3

Ein Gemisch aus 360 g Acrylsäure, 1,5 g 2,5-Di-*t*-butylhydrochinon und 5 g Ferrinitrat als Katalysator wurde in einen Reaktor gegeben und nach Ausspülen des Reaktors mit Stickstoff auf 85°C erhitzt. Dann wurde Propylenoxid als Gas mit einer Geschwindigkeit von 43 g/Std. eingeleitet. Nachdem die Reaktion 7 Stunden lang erfolgte, sank die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure auf 0,8 Gewichtsprozent. Dann wurden unverzüglich 13 g Stannobromid zugegeben, um die Reaktion zu beenden. Das erhaltene rohe Hydroxypropylacrylat wurde unter 5 mm Hg absolut einer gewöhnlichen Destillation unterworfen. Dabei wurden 608 g eines Produktes mit einem Farbwert APHA 2 erhalten, das aus 98 Gewichtsprozent Hydroxypropylacrylat, 0,8 Gewichtsprozent Acrylsäure und 0,1 Gewichtsprozent Propylendiacylat bestand.

#### Beispiel 4

Ein Gemisch aus 430 g Methacrylsäure, 0,8 g *p*-Methoxyphenol und einem Katalysator, bestehend aus 1 g Ferrisulfat und 1 g Kuprichlorid, wurden in einen Reaktor gegeben und nach Ausspülen des Reaktors mit Stickstoff auf 75°C erhitzt. Dann wurde Propylenoxid als Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 150 g/Std. eingeleitet. Nachdem die Reaktion 2 Stunden lang erfolgte, sank die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure auf 0,5 Gewichtsprozent. Dann wurden unverzüglich 3 g Stannochlorid zugefügt, um die Reaktion zu beenden. Das erhaltene rohe Hydroxypropylmethacrylat wurde unter 4 mm Hg absolut einer gewöhnlichen Destillation unterworfen, wobei 670 g eines Produktes mit einem Farbwert APHA 3 erhalten wurden. Dieses Produkt bestand aus 98 Gewichtsprozent Hydroxypropylmethacrylat, 0,5 Gewichtsprozent Methacrylsäure und 0,1 Gewichtsprozent Propylendiethylacrylat.

#### Beispiel 5

Ein Gemisch aus 360 g Acrylsäure, 0,5 g Hydrochinon und einem Katalysator, bestehend aus 1 g Ferribromid und 1 g Chromsäureanhydrid, wurde in einen Reaktor gegeben und nach Ausspülen des Reaktors mit Stickstoff auf 70°C erhitzt. Dann wurde Butylenoxyd als Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 200 g/Std. eingeleitet. Nachdem die Reaktion 2 Stunden lang fortgeschritten war, sank die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure auf 0,3 Gewichtsprozent. Dann wurden 3 g Stannobromid unverzüglich zugefügt, um die Reaktion zu beenden. Das erhaltene rohe Hydroxybutylacrylat wurde einer gewöhnlichen Destillation bei 2 mm Hg absolut unterworfen, wobei 665 g eines Produktes mit einem Farbwert von APHA 2 erhalten wurde, das aus 98 Gewichtsprozent Hydroxybutylacrylat, 0,3 Gewichtsprozent Acrylsäure und 0,1 Gewichtsprozent Butylendiacylat bestand.

#### Beispiele 6 bis 20

Ein Gemisch aus 430 g Methacrylsäure, 1 g Hydrochinon und einem Katalysatorsystem, bestehend aus  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol des Hauptkatalysators und  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol des Cokatalysators, die in Tabelle 2 angegeben sind

wurde mit Äthylenoxid in der gleichen Weise und unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 2 beschrieben umgesetzt, wobei die in der Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse erzielt wurden. Jede Reaktion wurde 1,5 bis 2,5 Stunden lang durchgeführt und, wenn die Menge an nicht umgesetzter

Methacrylsäure 0,3 bis 0,5 Gewichtsprozent erreicht hatte, wurde Stannochlorid zur Beendigung der Reaktion zugefügt. Die Menge des zugefügten Stannochlorides betrug die 3,0fache Menge der verwendeten Menge an trivalenter Eisenverbindung, ausgedrückt als Grammátome der Metalle.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Haupt- katalysator ( $5 \cdot 10^{-2}$ Mol)	Co-Katalysator ( $5 \cdot 10^{-2}$ Mol)	Reaktions- ausbeute (Molprozent)	Destillations- ausbeute (Gewichts- prozent)	Zusammensetzung des Produktes			Farbton des Produktes (APHA)
					HEMA (Gewichts- prozent)	MAA (Gewichts- prozent)	EDMA (Gewichts- prozent)	
6	Ferribromid	Kuprinitrat	98,0	93,5	98	0,3	0,3	2
7	Basisches Ferriacetat	Basisches Kupri- carbonat	97,0	94,0	98	0,5	0,3	3
8	Ferrinitrat	Mercuricyanid	96,5	92,0	98	0,4	0,3	0
9	Ferrisulfat	Mercurchlorid	96,0	92,0	98	0,5	0,3	2
10	Eisenthio- cyanat	Mercuriacetat	96,5	93,0	98	0,4	0,3	4
11	Ferrichlorid	Chrombromid	98,5	93,5	98	0,3	0,4	0
12	Ferrichlorid	Chromhydroxid	97,0	93,5	98	0,3	0,3	0
13	Ferrijodid	Chromnitrat	98,5	92,0	98	0,3	0,4	3
14	Ferrijodid	Chromnaphthenat	98,0	91,0	98	0,4	0,4	3
15	Basisches Ferriacetat	Chromacetat	97,5	94,0	98	0,4	0,3	0
16	Basisches Ferriacetat	Chromphosphat	96,5	92,0	98	0,5	0,4	0
17	Ferrinitrat	Ammonium- chromat	98,0	93,0	98	0,3	0,3	2
18	Ferrinitrat	Natrium- bichromat	98,0	92,5	98	0,3	0,3	0
19	Ferrisulfat	Ammonium- bichromat	97,5	92,0	98	0,4	0,3	0
20	Ferrisulfat	Kuprojodid	97,0	90,5	98	0,4	0,4	2

## Beispiel 21

Bei dem Verfahren von Beispiel 1 wurde die Einleitung von Äthylenoxid gestoppt, wenn die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure 3 Gewichtsprozent erreicht hatte, und mit dem Erhitzen wurde aufgehört, wenn die Menge an nicht umgesetzter Säure 1 Gewichtsprozent erreicht hatte. Gleichzeitig wurde 1 Stunde lang zwangsgeköhlt, um eine Reaktionsflüssigkeit (20°C) herzustellen, die 0,3 Gewichtsprozent nicht umgesetzter Acrylsäure ähnlich wie gemäß Beispiel 1 erhielt. Zu dieser Reaktionsflüssigkeit wurden 10 g Stannochlorid gegeben, und die erhaltene Mischung wurde in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 destilliert, wobei die gleichen Ergebnisse wie gemäß Beispiel 1 erhalten wurden. Die Zugabe der erwähnten Zinnverbindung erfolgte in einem Zeitraum zwischen dem Abköhlen und vor der Destillation. Das Gleiche war der Fall bei den nachfolgenden Beispielen.

## Beispiel 22

Beim Verfahren von Beispiel 2 wurde die Einleitung von Äthylenoxid beendet, als die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 1 Gewichtsprozent erreicht hatte. Gleichzeitig wurde 30 Minuten lang zwangsgeköhlt, um eine Reaktionsflüssigkeit (25°C) zu erhalten, die 0,4 Gewichtsprozent nicht umgesetzte Methacrylsäure enthielt und ähnlich derjenigen von Beispiel 2 war. Zu dieser Reaktionsflüssigkeit wurden

2 g Stannochlorid gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 2 destilliert, wobei die gleichen Ergebnisse wie gemäß Beispiel 2 erhalten wurden.

## Beispiel 23

Bei Durchführung des Verfahrens von Beispiel 3 wurde das Erhitzen abgestoppt, wenn die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure 5 Gewichtsprozent erreicht hatte. Anschließend wurde zwangsgeköhlt, und nach 1 Stunde wurde die Einleitung von Propylenoxid gestoppt, wobei eine Reaktionsflüssigkeit (23°C) erhalten wurde, die 0,8 Gewichtsprozent nicht umgesetzte Acrylsäure enthielt und derjenigen von Beispiel 3 ähnlich war. Zu dieser Reaktionsflüssigkeit wurden 13 g Stannobromid gegeben, und die erhaltene Mischung wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 3 beschrieben destilliert, wobei die gleichen Ergebnisse wie gemäß Beispiel 3 erhalten wurden.

## Beispiel 24

Beim Verfahren gemäß Beispiel 4 wurde die Einleitung des Propylenoxides gestoppt, als die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 0,7 Gewichtsprozent erreicht hatte. Gleichzeitig wurde 30 Minuten lang zwangsgeköhlt. Während dieser Zeit wurde die Entgasung des Propylenoxids, das im System gelöst war durchgeführt. Dabei wurde eine Reaktionsflüssigkeit (30°C) erhalten, die 0,5 Gewichtsprozent nicht um



gesetzte Methacrylsäure enthielt und ähnlich derjenigen von Beispiel 4 war. Zu dieser Reaktionsflüssigkeit wurden 3 g Stannochlorid gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 4 destilliert, wobei die gleichen Ergebnisse wie im Beispiel 4 erhalten wurden.

#### Beispiel 25

Bei der Durchführung des Verfahrens von Beispiel 5 wurde die Einleitung von Butylenoxid gestoppt, als die Menge an nicht umgesetzter Acrylsäure 0,8 Gewichtsprozent erreicht hatte. Gleichzeitig wurde 40 Minuten lang zwangsgekühlt, wobei eine Reaktionsflüssigkeit (18°C) erhalten wurde, die 0,3 Gewichtsprozent nicht umgesetzte Acrylsäure enthielt und ähnlich derjenigen von Beispiel 5 war. Zu dieser Reaktionsflüssigkeit wurden 3 g Stannobromid gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 5 destilliert, wobei die gleichen Ergebnisse wie gemäß Beispiel 5 erhalten wurden.

#### Beispiele 26 bis 40

Die Beispiele 26 bis 40 entsprechen den Beispielen 6 bis 20. Bei der Durchführung der Verfahren von jedem der Beispiele 6 bis 20 wurde die Einleitung von Äthylenoxid abgestoppt, als die Menge an nicht umgesetzter Methacrylsäure 0,8 bis 1,2 Gewichtsprozent erreicht hatte. Gleichzeitig wurde jeweils 30 Minuten bis 1 Stunde lang zwangsgekühlt, wobei Reaktionsflüssigkeiten (Zimmertemperatur), enthaltend 0,3 bis 0,5 Gewichtsprozent nicht umgesetzte Methacrylsäure, erhalten wurden, die im übrigen ähnlich denjenigen der entsprechenden Beispiele waren. Zu diesen Reaktionsflüssigkeiten wurde jeweils Stannochlorid gegeben. Die Menge Stannochlorid betrug das 3,5fache der Menge an trivalenter Eisenverbindung, bezogen auf die Grammatome der Metalle. Die erhaltenen Flüssigkeiten wurden jeweils unter den gleichen Bedingungen wie gemäß den Beispielen 6 bis 20 destilliert, wobei die gleichen Ergebnisse wie gemäß den entsprechenden Beispielen erhalten wurden.